

Porous polyolefin hollow fiber with bactericidal properties. Patent first discusses a test to determine whether a substance is bactericidal. The product that they will test is placed on top of a agar (?) plate containing a type of bacterium (we cannot determine the type). Temp 37 C for 24 hours. Observe growth of bacteria around the fiber to evaluate the efficiency of bactericidal activity. Circle symbol indicates zone of inhibition, triangle symbol indicates no zone of inhibition. Example 1 gives recipe for coating the hollow fiber and the procedure for including silver into the coating layer. They do not discuss the pore size of the membrane that are treated. They often mention that the water insoluble silver containing porous fiber so produced has a long lifetime for killing bacteria.

\* apparently the porous coating over the hollow fiber membrane contains acid groups (carboxylic) which is then treated with silver ions from  $\text{AgNO}_3$  (in essence an ion exchange coating). The silver ions are then reduced to metallic silver and this material shows the claimed antimicrobial activity.

This differs from our approach in that they are coating their membrane material with an ion exchange polymer, binding ionic silver to it and then reducing the silver to form metallic silver. This would not produce a silver coating through the pores of the membrane. Furthermore we are reducing silver directly through our membrane using our electroless process. This method is a coating method rather than a surface treatment method.

⑦ Int.Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑧ 公開 昭和61年(1986)1月14日

B 01 D 13/00

B-8014-4D

A 61 M 1/18

6675-4C

B 01 D 13/04

F-8314-4D

D 06 M 11/00

8521-4L

15/31

6768-4L

I D 01 F 6/38

6791-4L

審査請求 未請求 発明の数 1 (全3頁)

⑨ 発明の名称 殺菌性多孔質ポリオレフィン中空糸

⑩ 特 願 昭59-130557

⑪ 出 願 昭59(1984)6月25日

|         |            |                          |
|---------|------------|--------------------------|
| ⑫ 発 明 者 | 平 岡 三 郎    | 名古屋市東区大幸町610 三菱レイヨン株式会社内 |
| ⑬ 発 明 者 | 永 井 昭 一    | 名古屋市東区大幸町610 三菱レイヨン株式会社内 |
| ⑭ 発 明 者 | 千 賀 允 雄    | 名古屋市東区大幸町610 三菱レイヨン株式会社内 |
| ⑮ 出 願 人 | 三菱レイヨン株式会社 | 東京都中央区京橋2丁目3番19号         |
| ⑯ 代 理 人 | 弁理士 吉沢 敏夫  |                          |

# 明 細 書

## 1 発明の名称

殺菌性多孔質ポリオレフィン中空糸

## 2 特許請求の範囲

微小空孔が中空糸内表面より外表面へ相互につながり、膜層構造を有する多孔質ポリオレフィン中空糸の膜層構造表面に水不溶性の低含有多孔質アクリロニトリル系高分子薄膜が固着されていることを特徴とする殺菌性多孔質ポリオレフィン中空糸。

## 3 発明の詳細な説明

### (技術分野)

本発明は殺菌性に優れた多孔質ポリオレフィン中空糸に関する。

### (背景技術)

従来より医療用、医薬品用、食品工業用、精密工業用、理化学実験用などの分野において用いられる純水製造装置として多種多様な装置が提案されている。

即ち、コロイド状物質や細菌類を 有しない

純水製造装置、更には発熱性物質を含有しない純水製造装置、放射線物質を含有しない純水製造装置などがある。例えば医療分野における無菌水製造装置としては蒸留法による装置、煮沸膜装置、紫外線殺菌装置などがあるが、エネルギー費、設備費が高く、膜面が不十分なものがあ、又コロイド状物質や細菌類は除去できるが、発熱性物質(バイोजェン)は除去できないなどの欠点を有する装置もある。

一方、最近かかる欠点を解決する為、逆浸透膜装置が採用され始めているが、逆浸透膜装置は高圧を要し、そのため設備費もエネルギーコストも高くなるという問題点を有している。

このよう現状から本出願人は従来装置の欠点を解決し、設備費、エネルギー費が安く、しかも構造が簡単で故障が少なく、且つ信頼性の高い精密ろ過装置に連した多孔質中空糸として微小空孔が中空糸内表面より外表面へ相互につながり、膜層構造を有する多孔質ポリオレフィン中空糸を提案した。しかし、 孔質ポリオレ

フィン中空系は細菌の通過を阻止するが、それ自体抗菌性を有していないため、この中空系を用いたモジュールは、内部に汚染されない細菌が徐々に蓄積・増殖する恐れがあり、安全衛生面から好ましくなく、抗菌性に優れた孔質ポリオレフィン中空系の開発が強く要望されていた。

#### 〔発明の目的〕

本発明の目的は安全、衛生性に優れた抗菌性多孔質ポリオレフィン中空系を提供することにある。

#### 〔発明の構成〕

本発明は数少空孔が中空系内表面より外表面へ相互につながり、膜層構造を有する多孔質ポリオレフィン中空系の膜層構造表面に水不溶性の銀含有多孔質アクリロニトリル系高分子薄膜が固着されていることを特徴とする抗菌性多孔質ポリオレフィン中空系に関する。ポリオレフィンとしてはポリエチレン、ポリプロピレン、ポリテトラフルオロエチレン等を用いることが

でき、ポリオレフィンとしてポリエチレンを例にとると数少空孔が中空系内表面より外表面へ相互につながり膜層構造を有する多孔質ポリエチレン中空系は例えば先に特開昭55-116265等により得ることができる。

この多孔質ポリエチレン中空系の膜層構造表面に水不溶性の銀含有多孔質アクリロニトリル系高分子薄膜を固着させ永久抗菌性多孔質ポリエチレン中空系を得る方法としては、例えば水不溶性の銀性基含有のアクリロニトリル系ポリマーを含有する有機溶剤溶液を多孔質ポリエチレン中空系に含有させた後、該ポリマーの銀溶剤である水中に浸漬し、急速攪拌反応処理を行うことにより、水不溶性のアクリロニトリル系多孔質膜を形成させ、多孔質ポリエチレン中空系の膜層構造表面に強固に固着させることができる。

引続き、この水不溶性の銀性基含有のアクリロニトリル系多孔質膜が固着されてなる多孔質ポリエチレン中空系を硝酸銀を含有する水溶液

に浸漬処理することによりアクリロニトリル系多孔質膜中の銀性基に銀イオンが吸着した多孔質ポリエチレン中空系が得られる。

更に、この銀細を還元剤水溶液で処理することにより金属銀が生成し、多孔質ポリエチレン中空系の膜層構造表面に水不溶性の銀含有多孔質アクリロニトリル系高分子膜が固着されてなる中空系が得られる。

尚、銀は優れた抗菌性を示し、通常の処理方法を用いれば銀はその重量の約1000万倍の水を浄化することが可能であり、銀容器の中に水を入れると水は無菌状態になることが知られている。

従つて多孔質ポリオレフィン中空系の膜層構造表面に銀が微小量固着されておれば銀製品の場合と同様な優れた抗菌性を示すことになる。

本発明の抗菌性多孔質ポリオレフィン中空系は多孔質中空系を用いた一般的な既知のモジュールの製法をそのまま応用することにより、モジュールにすることができ、このモジュールは

多孔質中空系の外表面より内表面に又は内表面より外表面に向つて液体又は気体が通過されるものであれば、いづれの形態のモジュールでもよい。

本発明の抗菌性多孔質ポリオレフィン中空系はコロイド状物質、結晶膜、ならびに発熱性物質の除去が可能であると共に、該中空系を用いたモジュールはその表面に汚染されずに残った細菌が銀により殺菌されて、常に安全、衛生性が保たれていると共に従来装置に比べ、設備費、エネルギー費が安く、構造が簡単で故障が少なく、信頼性の高い精密汚染を可能にするものである。

#### 〔実施例〕

以下本発明を実施例によつて説明するが、抗菌性の測定は次の方法で行なつた。

#### 〔抗菌性の測定〕

供試試料を灰色ブドウ状球菌を接種した寒天培地上に置き、37℃で24時間菌の培養を行ない、試料周辺のブドウ状球菌の生育の有無に

より、収菌効果を判定する。

(判定)

○：試料周辺での菌の生育が認められず、

ハローが発生する。

△：試料周辺には菌の生育が認められず、

ハローが発生しない。

×：試料周辺に菌の生育が認められる。

実施例1

アクリロニトリル 9.5重量部、酢酸ビニル 7重量部、スルホン酸基 50 m. mol/kg. ポリマーからなるアクリロニトリル系共重合体 0.5重量部をジメチルホルムアミド 9.5重量部で溶解した25℃の溶液中に多孔質ポリエチレン中空糸 88P (商品名、三菱レイヨン (株) 製) を浸漬した後、絞乾し、中空糸に対する溶液の付着量を220 mg/cm<sup>2</sup>とし、引抜き60℃の熱水中に浸漬してアクリロニトリル系重合体の急速凝固処理による多孔質化と脱溶剤処理を行なった後、充分水洗し、中空糸の多層構造表面にアクリロニトリル系多孔質膜が形成されてなる多孔質ポ

リエチレン中空糸を得た。引抜き、この中空糸を硝酸銀1重量部含有する25℃の硝酸液中に浸漬してアクリロニトリル系多孔質膜中の酸性基に銀イオンを結合させた後、取出し純水ヒドラジン1重量部含有する25℃の硝酸液中に浸漬して還元処理した後、水洗して60℃の熱風乾燥機を用いて乾燥し、多孔質ポリエチレン中空糸の脱層構造表面に水不溶性の銀含有多孔質アクリロニトリル系高分子薄膜が形成されてなる中空糸を得た。引抜き中空糸100本を0.5mmに束ね中空糸開口部分を側面で見え、側面包装部の長さ4cm、中空糸有効長10cmのモジュールを作成した。

このモジュールを用い、中空糸外表面より圧力380 mmHg 下で水の汚水速度を測定した結果、比較例として用いた上記の処理をしていない多孔質ポリエチレン中空糸を使用し、同じ方法で作成したモジュールに比べ汚水速度の低下は極めて小さかった。

更に、中空糸を取り出し、汚水と黄色ブドウ

球菌に対する収菌性の関係を測定し、次の結果を得た。

|     | 汚水濃度<br>(%) | 収菌性<br>(黄色ブドウ球菌) |
|-----|-------------|------------------|
| 本発明 | 0           | ○                |
|     | 5           | ○                |
|     | 10          | ○                |
| 参考例 | 0           | ×                |

比較

これより参考例で示した従来の多孔質ポリエチレン中空糸は収菌性を有しないが、本発明の銀含有多孔質アクリロニトリル系高分子薄膜が形成した多孔質ポリエチレン中空糸は優れた高い収菌性を有しており、水を10%汚通した後でも試料周辺には菌の生育が認められず、ハローが発生する優れた収菌性を示すことが判る。

特許出願人 三菱レイヨン株式会社  
代理人 森田士 古沢敏夫